

PRODUCTION OF PERFLUOROALKYL VINYL ETHER DERIVATIVE

Patent Number: JP11335346
Publication date: 1999-12-07
Inventor(s): YOSHIYAMA TAKASHI; UEDA TAKASHI
Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY IND LTD
Requested Patent: ☐ JP11335346
Application Number: JP19980139745 19980521
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C309/82; C07C303/02; C08F16/14; C25B13/08; H01M8/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for inexpensively producing a perfluoroalkyl vinyl ether derivative having a functional group in high yield.

SOLUTION: A perfluoroalkyl vinyl ether iodide compound represented by formula I [Y is fluorine atom or trifluoromethyl group; (n) is an integer of 1-3] is reacted with a thiocyanic acid salt in a polar solvent and the resultant intermediate product having SCN group is oxidized to convert SCN group to SO₂ Cl group and the resultant compound is treated with an alkali metal fluoride to produce the object perfluoroalkyl vinyl ether derivative represented by formula II [Y is same as above].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335346

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 C 309/82

C 0 7 C 309/82

303/02

303/02

C 0 8 F 16/14

C 0 8 F 16/14

C 2 5 B 13/08

3 0 1

C 2 5 B 13/08

3 0 1

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-139745

(22) 出願日

平成10年(1998)5月21日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 ▲吉▼山 隆士

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 上田 隆

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を、高収率で安価に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 式(A) で表されるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を有する中間生成物を酸化して-SCN基を-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することを特徴とする式(B) で表されるペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法。

【化1】 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})\text{nOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (A)

$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})\text{nOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (B)

〔式 (A), (B) 中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を有する中間生成物を酸化して-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することを特徴とする式(B) で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法。



【式 (A),(B)中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体は、スルホン酸基(-SO₃H) を有するイオン交換膜を製造するためのモノマーとして有用であり、テトラフルオロエチレンなどのフッ素系モノマーと共重合することで、機能性を有する高分子化合物を製造することができる。この機能性高分子化合物はスルホン酸基のイオン交換特性に基づいて様々な利用方法が考えられており、固体高分子電解質膜として燃料電池や水分解装置などに使用されている。従来、上記官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法として、官能基(-SO₂F) を有する酸フッ化物(CFOCF₂SO₂F)をヘキサフルオロプロペンオキサイド(HFPPO)と反応させ、得られたエポキシ付加物を熱分解して、官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を製造する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような官能基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法は、次のような理由からコストが高くなってしまうという問題がある。

① 原料である官能基を有する酸フッ化物の合成には、多くの特殊な工程が必要となり、また、これらの原料薬品の入手が難しい。

② 原料の官能基を有するエポキシ付加物を熱分解して目的物を合成しようとする、環化反応により異なった化合物を生じるため収率が低い。

本発明は、前記従来技術において収率を低下させる主要因となっている環化反応の発生のおそれなく、目的とする官能基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を、高収率で安価に製造する方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を有する中間生成物を酸化して-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することを特徴とする式(B) で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法である。



【式 (A),(B)中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す】

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法の実施形態を説明する。本発明の方法においては、先ず前記式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物とチオシアン酸塩とを極性溶媒中で反応させる。チオシアン酸塩としてはチオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム等が使用できるが、反応収率の点からチオシアン酸カリウムが特に好適である。使用する極性溶媒としてはアセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミドなどがあるが、副生成物の生成が少なく、高収率が得られるジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが好ましい。

【0006】ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に対するチオシアン酸塩の添加量は、モル比で1～3、特に1.5～2.5の範囲が好ましい。チオシアン酸塩の量がモル比で1未満では反応が十分に進まず、未反応のヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物が残留しやすく、一方、モル比で3を超える場合には、反応系中に不要なチオシアン酸塩が増えるのみで反応上メリットがなく、工業的にもコスト高となり、ともに好ましくないからである。

【0007】ここで原料となる式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物は、例えば、ヨウ化ジフルオロアセチルフルオリド(ICF₂CFO)のような酸フルオリド化合物とHFPPOとをテトラエチレングリコールジメチルエーテル中でセシウムフルオリドを触媒として反応させ、得られた化合物をアルカリ処理後、250℃で熱分解することによって得ることができる。

【0008】前記酸フルオリド化合物とHFPPOとを反応させる際の反応温度は、原料の種類などによって好ましい範囲が適宜採用されるが、通常は20～100℃の範囲が好ましい。これは、20℃未満であると反応の進行が遅く収率は低くなり、一方、反応温度を100℃を超えて高くすると圧力容器を使用する必要があり、設備が大がかりとなってしまう、工業的に好ましくないからである。

【0009】ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物とチオシアン酸塩とを反応させた後、得られた反応生成物(-SCN基を有する中間生成物)を酸化して-SO₂NH基を-SO₂Cl基に変換させる。一般的には前記中間生成物に対しモル比で1~10の量の塩素ガスを吹き込んで、室温で1~8時間反応させてスルホニルクロライド化(-SO₂Cl基の導入)する。次いで、このスルホニルクロライド化合物に対しモル比で1~3に相当する量のフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化リチウムなどのフッ化アルカリ金属を添加して反応させることにより、スルホニルフルオライド基(-SO₂F)を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を得ることができる。スルホニルクロライド化合物に対するフッ化アルカリ金属の量がモル比で1未満であると反応が十分に進まず、未反応のスルホニルクロライド化合物が残り、一方、モル比で3を超える場合には、反応系中に不要なフッ化アルカリ金属が増えるのみで反応上メリットがなく、工業的にもコスト高となり、ともに好ましくない。

【0010】本発明の方法によって得られる官能基として-SO₂F基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体は、ベルオキシド系開始剤を用いて水性媒体中で他のフッ素系オレフィン類と共重合させ、共重合体を得ることができる。共重合体の製造において、重合温度は30℃から100℃が好ましい。これは、温度が30℃未満であると共重合が抑えられ、目的とする共重合体を得ることができず、一方、100℃を超えて加熱しても設備が大がかりとなってしまう、工業的に好ましくないからである。

【0011】また、重合圧力は2~10kg/cm²Gが望ましい。これは、圧力が2kg/cm²G未満の加圧であると、共重合反応の速度を実用上満足できる速さに維持することが困難で、目的とする共重合体を得ることができないからである。一方、圧力が10kg/cm²Gを超えて加圧しても、共重合体中の官能基濃度が低くなり、性能の低下につながるとともに、工業的にも装置及びその操作の点で好ましくないからである。

【0012】本発明の-SO₂F基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体をフッ素系オレフィン類と共重合させた共重合体は、-SO₂F基を含有する共重合体であり、この共重合体を酸処理することでスルホン酸基(-SO₃H)を含有する共重合体とすることができる。このスルホン酸基を有する共重合体はイオン交換膜などの機能性高分子化合物として有用であり、親水性の隔膜、分離膜、イオン交換膜として応用が可能である。

【0013】

【実施例】以下、本発明の効果を示す実施例を比較例とともに説明する。

(参考例) 攪拌器、冷却器及び滴下ロートの付いた300ミリリットルの三つ口フラスコにテトラエチレングリコールジメチルエーテル100ミリリットル、セシウム

フルオライド1.5gを入れ容器内の温度を0℃に保った。次に、攪拌しながらヨウ化ジフルオロアセチルフルオライド(CF₃CF₂O)22.4gをゆっくりと滴下して、セシウムアルコキシド化合物とした。次に、コールドトラップを-80℃に冷却しながら、HFPOを33.2g加えて反応させると下層に油状物が生成し、この油状物を蒸留精製することにより式(C)の化合物が28.9g生成した。次にこの化合物に水酸化ナトリウムのエチルアルコール溶液10wt%を加えてカルボン酸塩とした後、エチルアルコールを除去して固形物とし、250℃の加熱下、脱炭酸反応を行うことにより式(D)のオレフィン化合物19.6g得られた。

【化3】FOCCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂I (C)

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂I (D)

【0014】(実施例1) 300ミリリットルの三つ口フラスコにジメチルスルホキシド100ミリリットル、ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物として前記式(D)の化合物を10g、チオシアン酸カリウムを3.9g入れ、激しく攪拌しながら120℃で8時間反応させた。反応終了後、下層の油状物を分離して蒸留水を加え、この溶液を300ミリリットルの耐圧容器中に入れ塩素ガスを圧力3kg/cm²Gまで吹き込んで室温で5時間反応させた。反応液の下層の油状物を分離精製した後、フッ化ナトリウムを1.7g加え生成物をエーテル抽出した。得られた溶液から溶媒を留去した後、蒸留精製することで無色透明の式(E)で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体7.1gが得られた。式(D)の化合物を基準とした式(E)のベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の収率は80%であった。得られた化合物は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、ベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の構造であることを確認した。

【化4】CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F (E)

【0015】(実施例2) 実施例1において、ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物として式(D)の化合物の代わりに式(F)の化合物を13.1g添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った。その結果、ベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体である式(G)の化合物が10.2g得られた(収率84%)。

【化5】

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂I (F)

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F (G)

【0016】(実施例3) 実施例1において、チオシアン酸カリウムを5.8g添加した以外は、実施例1と同様に操作した。その結果ベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体である式(E)の化合物6.5gが得られた(収率73%)。

【0017】(実施例4) 実施例1において、溶媒としてジメチルホルムアミドを添加した以外は、実施例1と同様に操作した。その結果ベルフルオロアルキルビニル

5

エーテル誘導体である式(E)の化合物が6.7g得られた(収率75%)。

【0018】(応用例1) 内容積300ミリリットルのステンレス製オートクレーブ中に脱酸素水100ミリリットルを入れ、この中に前記式(E)の化合物を10g、ベルオキシ二硫酸アンモニウム0.4gを加え、容器内をテトラフルオロエチレンガスで置換して3kg/cm² Gを保持し、攪拌下60℃で8時間反応させた。反応終了後、未反応のテトラフルオロエチレンガスを放出して水中に分散している生成物を回収し、共重合体8.8gを得た。この共重合体は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、官能基(-SO₂F)濃度30モル%の共重合体であることを確認した。なお、官能基濃度は共重合体の単位繰返し量を100%とし、その中の官能基を有するモノマーの含有量をモル%で表示したものである。

【0019】(応用例2) 内容積300ミリリットルのステンレス製オートクレーブ中に脱酸素水100ミリリットルを入れ、この中に前記式(G)の化合物を10g、ベルオキシ二硫酸アンモニウム0.3gを加え、容器内

6

をテトラフルオロエチレンガスで置換して3kg/cm² Gを保持し、攪拌下60℃で8時間反応させた。反応終了後、未反応のテトラフルオロエチレンガスを放出して水中に分散している生成物を回収し、共重合体7.6gを得た。この共重合体は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、官能基(-SO₂F)濃度27モル%の共重合体であることを確認した。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、前記式(A)で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を-SO₂Cl基を有する中間生成物を酸化して-SCN基を-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することにより、式(B)で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を高収率かつ安価に得ることが可能となる。また、得られたベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体をフッ素系オレフィンと共重合し、さらに-SO₂F基を-SO₂H基に変えることにより、親水性の隔膜、分離膜、イオン交換膜として有用な機能性高分子化合物を得ることができる。